



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월07일
(11) 등록번호 10-1359597
(24) 등록일자 2014년01월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 13/36 (2006.01) C01B 13/00 (2006.01)
C01F 7/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7014280
(22) 출원일자(국제) 2006년12월01일
심사청구일자 2011년11월22일
- (85) 번역문제출일자 2008년06월13일
(65) 공개번호 10-2008-0075183
(43) 공개일자 2008년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/069204
(87) 국제공개번호 WO 2007/065859
국제공개일자 2007년06월14일
- (30) 우선권주장
05111752.1 2005년12월06일
유럽특허청(EPO)(EP)
60/751,206 2005년12월19일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2004099391 A*
US20030114699 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
아크조 노벨 엔.브이.
네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76
- (72) 발명자
빈데르스 로빈
네덜란드 뱀멜 제이스호프 38
쉬오마케르 엘빈
네덜란드 아른헴 드리에콘엔젠드바르스트라아트 22
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김명신, 박성용, 박지하, 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물의 제조 방법에 관한 것으로서,

상기 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물은 층상 이중 수산화물의 개개 층 사이의 거리가 1.5 nm 이상이며, 전하-균형 음이온으로서 유기 음이온을 포함하고, 상기 방법은 (a) 2가 금속 이온 공급원과 3가 금속 이온 공급원을 포함하는 전구물질 현탁액을 제조하는 단계 및 (b) 전구물질 현탁액을 용매열(solvothermal)로 처리하여 층상 이중 수산화물을 수득하는 단계를 포함하며, 상기 유기 음이온은 단계 (b)의 층상 이중 수산화물의 형성 이전 또는 도중, 또는 층상 이중 수산화물을 형성한 후에 첨가하여 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물을 수득하며, 단 테옥시콜릭산이 단독의 유기 음이온이 아닌 것을 조건으로 하는 것이 특징이며; 및

또한 본 발명은 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물의 제조 방법에 관한 것으로서,

상기 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물은 층상 이중 수산화물의 개개 층 사이의 거리가 1.5 nm 이상이며, 전하-균형 음이온으로서 유기 음이온을 포함하고, 상기 방법은 (a) 2가 금속 이온 공급원과 3가 금속 이온 공급원을 포함하는 전구물질 현탁액을 제조하는 단계 및 (b) 전구물질 현탁액을 열로 처리하여 층상 이중 수산화물을 수득하는 단계를 포함하며, 상기 유기 음이온은 단계 (b)의 층상 이중 수산화물의 형성 이전 또는 도중, 또는 층상 이중 수산화물을 형성한 후에 첨가하여 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물을 수득하며, 단 단계 a)에서 3가 금속 이온 공급원은 2가 금속 이온 공급원을 첨가하기 이전에 4 시간 내지 8 시간 동안 60 °C 내지 85 °C의 온도에서 유기 음이온과 반응하지 않으며, 다음에 단계 b)는 4 시간 내지 8 시간 동안 90 °C 내지 95 °C 온도에서 실행하는 것을 조건으로 하는 것이 특징이다.

(72) 발명자

데 보스 시에베 코르넬리스

네덜란드 아른헴 투프 나에프스트라아트 2

레에디즈크 마리아네 프레데리카

네덜란드 오치텐 바알지치트 6

지스트벨드-반 데르 비엘 조한나 헨리에테

네덜란드 바아른 니에우브 바아른스트라아트 39-2

특허청구의 범위

청구항 1

유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물(organically modified layered double hydroxide)의 제조 방법으로서,
상기 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물은 층상 이중 수산화물의 개개 층 사이의 거리가 1.5 nm 이상이며,
전하-균형 음이온(charge-balancing anion)으로서 유기 음이온을 포함하고,

상기 방법은 하기 단계 (a) 및 (b)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- (a) 2가 금속 이온 공급원과 3가 금속 이온 공급원을 포함하는 전구물질 현탁액을 제조하는 단계; 및
- (b) 전구물질 현탁액을 용매열(solvothermal)로 처리하여 층상 이중 수산화물을 수득하는 단계;

[여기서, 유기 음이온은 단계 (b)의 층상 이중 수산화물의 형성 이전 또는 도중, 또는 층상 이중 수산화물을 형성한 후에 첨가하여 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물을 수득하며, 상기 유기 음이온의 탄소 원자는 8개 이상이고, 단, 전하-균형 음이온으로 존재하는 유일한 유기 음이온이 테레프탈레이트가 아니며, 상기 2가 금속 이온 공급원 및/또는 3가 금속 이온 공급원은 단계 (b) 이전에 분쇄(milling)되고, 물이 현탁 매체(medium)로 사용되며, 단, 테옥시콜릭산이 단독의 유기 음이온이 아닌 것을 조건으로 함].

청구항 2

유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물의 제조 방법으로서,

상기 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물은 층상 이중 수산화물의 개개 층 사이의 거리가 1.5 nm 이상이며,
전하-균형 음이온으로서 유기 음이온을 포함하고,

상기 방법은 하기 단계 (a) 및 (b)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- (a) 2가 금속 이온 공급원과 3가 금속 이온 공급원을 포함하는 전구물질 현탁액을 제조하는 단계; 및
- (b) 전구물질 현탁액을 열로 처리하여 층상 이중 수산화물을 수득하는 단계;

[여기서, 유기 음이온은 단계 (b)의 층상 이중 수산화물의 형성 이전 또는 도중, 또는 층상 이중 수산화물을 형성한 후에 첨가하여 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물을 수득하며, 상기 유기 음이온의 탄소 원자는 8개 이상이고, 단, 전하-균형 음이온으로 존재하는 유일한 유기 음이온이 테레프탈레이트가 아니며, 상기 2가 금속 이온 공급원 및/또는 3가 금속 이온 공급원은 단계 (b) 이전에 분쇄(milling)되고, 물이 현탁 매체(medium)로 사용되며, 단, 단계 a)에서 3가 금속 이온 공급원은 2가 금속 이온 공급원을 첨가하기 이전에 4 시간 내지 8 시간 동안 60 °C 내지 85 °C의 온도에서 유기 음이온과 반응하지 않으며, 이후에 단계 b)는 4 시간 내지 8 시간 동안 90 °C 내지 95 °C 온도에서 실행하는 것을 조건으로 함].

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

유기 음이온은 단계 (b)를 진행하기 전에 수성 전구물질 현탁액에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

유기 음이온은 층상 이중 수산화물의 형성 이후에 첨가하며, 상기 층상 이중 수산화물은 전하-균형 음이온으로서 히드록실을 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

2가 금속 이온은 Mg^{2+} 이고, 3가 금속 이온은 Al^{3+} 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 2가 금속 이온 공급원 및/또는 3가 금속 이온 공급원의 d50 값은 10 μm 이하가 바람직한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유기 음이온은 10개 내지 40개의 탄소 원자를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 상기 방법은 당업에 공지되어 있다.

[0003] WO 99/35185에서는 이온 교환을 통해 유기 음이온을 LDH에 도입시킨 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물(LDHs)의 제조 방법을 개시하고 있다. 상기 이온 교환은 물에 LDH를 현탁시켜 실행한 후에 현탁액의 pH를 4 이하의 값으로 감소시킨다. 다음에 상기 유기 음이온을 현탁액에 첨가하고, pH를 8 초과로 조정한다. 이러한 방법은 상당히 복잡하며, 염-함유 폐기물 스트림이 제조되는 것이 통상적이다.

[0004] WO 00/09599에서는 삽입성 음이온으로서 유기 음이온을 포함하는 LDH의 제조를 개시하고 있다. 상기 변형된 LDHs는 2가 및 3가 금속 이온의 염, 예컨대 마그네슘 및 알루미늄 또는 나트륨 알루미늄에이트의 염화염으로 구성되어 있는 것을 사용하는 다양한 방법으로 제조할 수 있다. WO 00/09599에 기재된 방법은 바람직하지 않으며, 최종적으로 일부 또는 전부가 폐기물 스트림이 되는 염이 필요하다. 또한 상기 방법에서 사용되는 염은 비교적 고가인 것도 알려져 있다.

[0005] 대체로 상기에 기재된 방법의 경제성으로 보다 경제적으로 유리하고, 보다 환경 친화적인 방법이 필요함을 알 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0006] 따라서 본 발명의 목적은 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물을 제조하기 위한 간단하고 보다 환경 친화적인 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 상기 목적은 층상 이중 수산화물의 개개 층 사이의 거리가 1.5 nm 이상이며, 전하-균형 음이온(charge-balancing anion)으로서 유기 음이온을 포함하는 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물을 제조하는 방법으로 획득할 수 있으며, 상기 방법은 하기 단계 (a) 및 (b)를 포함한다:

[0008] (a) 2가 금속 이온 공급원과 3가 금속 이온 공급원을 포함하는 전구물질 현탁액을 제조하는 단계; 및

[0009] (b) 전구물질 현탁액을 용매열(solvothermal)로 처리하여 층상 이중 수산화물을 수득하는 단계;

[0010] [유기 음이온은 단계 (b)의 층상 이중 수산화물의 형성 이전 또는 도중, 또는 층상 이중 수산화물을 형성한 후에 첨가하여 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물을 수득하며, 단 테옥시폴릭산이 단독의 유기 음이온이 아닌 것을 조건으로 함].

[0011] 상기 목적은 또한 층상 이중 수산화물의 개개 층 사이의 거리가 1.5 nm 이상이며, 전하-균형 음이온으로서 유기 음이온을 포함하는 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물을 제조하는 방법으로도 획득할 수 있으며, 상기 방법

은 하기 단계 (a) 및 (b)를 포함한다:

- [0012] (a) 2가 금속 이온 공급원과 3가 금속 이온 공급원을 포함하는 전구물질 현탁액을 제조하는 단계; 및
- [0013] (b) 전구물질 현탁액을 열로 처리하여 층상 이중 수산화물을 수득하는 단계;
- [0014] [유기 음이온은 단계 (b)의 층상 이중 수산화물의 형성 이전 또는 도중, 또는 층상 이중 수산화물을 형성한 후에 첨가하여 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물을 수득하며, 단 단계 a)에서 3가 금속 이온 공급원은 2가 금속 이온 공급원을 첨가하기 이전에 4 시간 내지 8 시간 동안 60 °C 내지 85 °C의 온도에서 유기 음이온과 반응하지 않으며, 이후에 단계 b)는 4 시간 내지 8 시간 동안 90 °C 내지 95 °C 온도에서 실행하는 것을 조건으로 함].
- [0015] 본 발명의 방법에 사용되는 2가 금속 이온 공급원과 3가 금속 이온 공급원은 이러한 금속 이온의 염이 아니며, 특히 3가 금속 이온이 알루미늄, 알루미늄네이트라면 이러한 공급원은 2가 및 3가 금속 이온의 염화염 또는 과염 소산 염이 아니다. 상기 공급원은 현탁 배지에서 부분적으로 용해될 수 있다는 것을 알아야 한다.
- [0016] 2가 및 3가 금속 이온 공급원은 2가 및 3가 금속 이온의 산화물 또는 수산화물인 것이 통상적이다. 2가 금속 이온의 예로는 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 가 있다. 3가 금속 이온의 예로는 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Ce^{3+} 및 Ga^{3+} 가 있다. 또한 본 발명의 방법으로 제조된 층상 이중 수산화물에는 3개 이상의 상이한 금속 이온의 사용을 예상할 수 있다. 이러한 금속 이온 중 Mg^{2+} 및/또는 Zn^{2+} 및 Al^{3+} 의 조합물이 바람직하다. 적당한 마그네슘 공급원의 예로는 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 마그네슘 히드록시 카르보네이트, 마그네슘 비카르보네이트, 돌로마이트 및 세피오라이트를 포함한다. 산화 마그네슘이 바람직하다. 2개 이상의 마그네슘 공급원의 조합물도 또한 생각할 수 있다. 알루미늄 공급원은 알루미늄 수산화물 또는 산화물이 통상적이다. 상기 알루미늄 공급원의 예로는 당업에 통상의 지식을 가진 자들에게 공지되어 있는, 알루미늄 트리히드록사이드, 예컨대 깁사이트 및 베이어라이트, 알루미늄 옥소히드록사이드, 예컨대 보헤마이트, 디아스포어 또는 괴타이트, 및 전이 알루미늄이 있다.
- [0017] 본 발명의 방법에서 상기 2가 금속 이온 및 3가 금속 이온 공급원을 사용하면 공정에서 수득되는 폐기물 스트림에는 -있다고 해도- 아주 소량의 염이 잔존하므로 보다 환경 친화적인 방법이 된다. 또한 2가 및 3가 금속 이온 공급원, 특히 마그네슘 및 알루미늄 공급원은 층상 이중 수산화물의 제조에 통상적으로 사용되는 상응하는 염 보다 저렴한 것이 통상적이다. 또한 본 발명의 방법은 통상적으로 단계가 적고, 및/또는 폐기물 스트림의 후 처리가 필요하지 않으므로 더 간단하다. 또한 상기 방법은 매우 짧은 시간에 실행시킬 수 있으므로 종래 방법과 비교해서 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물의 생산율이 더 높을 수 있다.
- [0018] 본 발명의 방법의 하나의 실시양태에서 2가 금속 이온 공급원 및/또는 3가 금속 이온 공급원은 두개의 공급원을 포함하는 현탁액을 열 또는 용매열로 처리하기 이전에 활성화된다. "활성화(activated)"라는 용어는 2가 및/또는 3가 금속 이온 공급원을 활성화시켜 공정 중에 이들의 반응성을 증가시키는 것을 나타낸다: 이러한 활성화는 예를 들면 건조 또는 습식 밀링(wet milling) 및/또는 산 처리에 의해서 실행시킬 수 있다. 금속 이온 공급원의 활성화에 의한 추가 잇점은 공정 중에 매우 적은 양의 불순물, 예컨대 브루사이트 또는 깁사이트가 형성된다는 것이다. 본 방법으로 수득된 생성물 중 이러한 불순물의 감소 또는 부재는 폴리머 매트릭스 중에 상기 생성물을 사용하여 동적 및/또는 기계적 특성이 개선된 복합 재료를 수득할 수 있다는 추가의 잇점이 있다.
- [0019] 본 발명의 방법으로 제조된 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물은 개개 층 사이의 거리가 1.5 nm 이상이다. 상기를 폴리머 매트릭스에 사용한다면 이러한 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물의 사용에 유리하다. 폴리머 매트릭스(예를 들어 나노복합 재료 또는 코팅 조성물)에서 층간 거리가 더 크면 본 발명의 층상 이중 수산화물은 폴리머 매트릭스에서 용이하게 처리될 수 있으며, 또한 층상 이중 수산화물의 탈락 및/또는 박리가 용이하게 이루어져서 개선된 물리적 특성을 가지는 변형된 층상 이중 수산화물 및 폴리머 매트릭스의 혼합물이 수득된다. 바람직하게 본 발명에 따른 LDH의 층 사이의 거리는 1.5 nm 이상, 보다 바람직하게는 1.6 nm 이상, 보다 더 바람직하게는 1.8 nm 이상, 가장 바람직하게는 2 nm 이상이다. 개개 층 사이의 거리는 하기에서 약술한 것과 같이 X-선 회절법 및 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 2가 및/또는 3가 금속 이온 공급원, 특히 마그네슘 및/또는 알루미늄 공급원은 단계 (b) 이전에 밀링 또는 활성화된다. 본 발명의 방법에서, 2가 및/또는 3가 금속 이온 공급원은 통상적으로 20 μm 이하의 d50 값 및 50 μm 이하의 d90 값을 가진다. 바람직하게 d50 값은 15 μm 이하이며, d90 값은 40 μm 이하이고, 보다 바람직하게 d50 값은 10 μm 이하이며, d90 값은 30 μm 이하이고, 보다 더 바람직하게 d50

값은 8 μm 이하이며, d90 값은 20 μm 이하이고, 가장 바람직하게 d50 값은 6 μm 이하이며, d90 값은 10 μm 이하이다. 입자 크기 분포는 당업에 통상의 지식을 가진 자들에게 공지된 방법, 예를 들어 DIN 13320에 따른 광회절법을 사용하여 측정할 수 있다. 상기 밀링 단계로 층상 이중 수산화물의 형성을 보다 신속하게 할 수 있다. 또한 2가 및 3가 금속 이온 공급원이 마그네슘과 알루미늄 공급원이라면 겹사이트 또는 브루사이트와 같은 불순물의 양이 감소할 수 있다.

[0021] 본 발명의 내용에서 "열 처리(thermal treatment)" 및 "열적으로(thermally)"으로 라는 용어는 대기압에서 온도를 30 $^{\circ}\text{C}$ 내지 전구물질 현탁액의 끓는점으로 전구물질 현탁액을 처리하는 것을 나타낸다. 현탁 배지가 물이라면 열 처리 온도는 통상적으로 30 $^{\circ}\text{C}$ 내지 100 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 40 $^{\circ}\text{C}$ 내지 95 $^{\circ}\text{C}$, 가장 바람직하게는 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 90 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

[0022] 추가로 "용매열 처리(solvothermal treatment)" 및 "용매열적으로(solvothermally)"라는 용어는 대기압 이상의 압력과 대기압에서 전구물질 현탁액의 끓는점 이상이 통상적인 온도에서 전구물질 현탁액을 처리하는 것을 나타낸다. 압력은 통상적으로 1 bar 내지 200 bar, 바람직하게는 2 bar 내지 150 bar, 가장 바람직하게는 3 bar 내지 100 bar이다. 현탁 배지가 물이라면 온도는 통상적으로 100 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 바람직하게는 100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 300 $^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 110 $^{\circ}\text{C}$ 내지 250 $^{\circ}\text{C}$, 가장 바람직하게는 120 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

[0023] 열 및 용매열 처리 둘 다에 있어서 적당한 현탁 배지는 물, 유기 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 유기 용매의 적당한 예로는 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 및 이소프로판올, 및 알칸, 예컨대 펜탄, 헥산 및 헵탄, 및 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함한다. 본 발명의 방법에 특히 적당한 용매는 물이다.

[0024] 본 발명의 방법은 전구물질 현탁액 중 CO_2 가 없거나 또는 임의의 카르보네이트가 없이 실행하여 전하-균형 음이온으로서 층상 이중 수산화물에 혼입된 카르보네이트가 없도록 할 수 있다. 또한 상기로 전하-균형 음이온으로서 층상 이중 수산화물에 유기 음이온을 혼입시킬 수 있다.

[0025] 본 발명의 하나의 실시양태에서 유기 음이온은 단계 (b)를 진행시키는 중 또는 이전에 전구물질 현탁액에 첨가한다. 상기 방법에서 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물은 하나의 단계로 제조되므로, 통상적으로 더 간단하고 더 신속한 방법이며, 결과적으로 보다 경제적으로 효과적이다.

[0026] 대안적으로 유기 음이온을 층상 이중 수산화물의 형성 후에 첨가하여 층상 이중 수산화물이 전하-균형 음이온으로서 주로 히드록실을 포함하도록 한다. 전하-균형 음이온으로서의 상기 히드록실은 유기 음이온에 의해 용이하게 교환될 수 있다.

[0027] 본 발명의 내용에서 "전하-균형 음이온(charge-balancing anion)"이라는 용어는 결정성 LDH 시트의 정전기 전하 부족을 보완하는 음이온을 나타낸다. LDH는 층상 구조를 가지는 것이 통상적이므로, 전하-균형 음이온은 스택킹된 LDH 층(stacked LDH layer)의 외부 표면 상 또는 가장자리의 층간에 위치할 수 있다. 스택킹된 LDH 층의 층간에 위치한 이러한 음이온은 삽입성 이온이라고 한다.

[0028] 이러한 스택킹된 LDH 또는 유기클레이는 또한 예를 들어 폴리머 매트릭스 중에서 탈락되거나 또는 박리될 수 있다. 본 발명의 내용에서 "탈락(delamination)"이라는 용어는 LDH 구조의 적어도 일부의 층이 없어지므로 LDH 입자의 평균 스택킹 정도가 감소하여 부피 당 더 많은 개개 LDH 시트를 함유하는 물질이 수득되는 것으로 규정한다. "박리(exfoliation)"라는 용어는 완전한 탈락으로서, 즉 LDH 시트에 수직 방향으로 주기성이 사라져 배지 중 개개 층의 랜덤 분산이 유도되어 더이상 스택킹 순서가 없어지는 것으로서 규정한다.

[0029] LDHs의 삽입이라고도 하는 LDH의 팽창 또는 확장은 기저 반사 - 즉 d(001) 반사 -의 위치가 삽입에 따라 거리가 증가하는 층 사이의 거리를 나타내므로 X-선회절법(XRD)으로 확인할 수 있다.

[0030] 평균 스택킹 정도의 감소는 XRD 회절의 사라짐에 따라 확장(broadening)으로서 관찰하거나 또는 기저 반사(001)의 증가된 비대칭성에 의해서 확인할 수 있다.

[0031] 완전한 탈락, 즉 박리의 특성은 분석적인 증거 요구가 남아있지만 일반적으로 원래 LDH에서 비-(hk0) 반사가 완전하게 사라지는 것으로 결론내릴 수 있다.

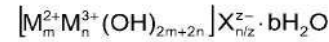
[0032] 층의 순서 및 이에 따른 탈락의 정도는 또한 투과 전자 현미경(TEM)으로 가시화할 수 있다.

[0033] 본 발명의 LDH는 당업에 통상의 지식을 가진 자들에게 공지된 LDH일 수 있다. 통상적으로 이러한 LDHs는 팽창 또는 확장할 수 있는 최소의 LDHs이다. 이러한 LDHs는 사이에 샌드위치된 전하-균형 음이온과 전하 결정성 시

트(개개 LDH 층이라고도 함)를 포함하는 층상 구조이다. 본 발명의 내용에서의 "확장(expand)" 및 "팽창(swell)"이라는 용어는 전하 결정성 시트 사이의 거리가 증가한 것을 나타낸다. 확장성 LDHs는 적당한 용매, 예를 들면 물에서 팽창할 수 있으며, 또한 전하-균형 이온을 삽입으로서 당업에 공지되어 있는 다른 (유기) 전하-균형 이온으로 교환함으로써 추가로 팽창 및 변형시킬 수 있다.

[0034] 본 발명의 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물은 하기 화학식 1에 상응하는 층상 구조를 가진다:

화학식 1



[0035]

(상기 화학식 1에 있어서,

[0036]

M^{2+} 는 2가 금속 이온, 예컨대 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 이며,

[0037]

M^{3+} 는 3가 금속 이온, 예컨대 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Ce^{3+} 및 Ga^{3+} 이고,

[0038]

m 및 n은 $m/n=1$ 내지 10이 되도록 하는 값이며,

[0039]

b는 0 내지 10의 범위내의 값이고, 및

[0040]

X는 삽입 이온의 일부 또는 전부가 8개 이상의 탄소 원자를 가지는 유기 음이온이라면, 8개 이상의 탄소 원자를 가지는 전하-균형 유기 음이온이거나, 또는 당업에 통상적인 지식을 가진 자들에게 공지된 임의의 다른 음이온임)

[0041]

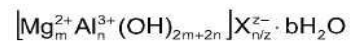
당업에 공지된 기타 음이온의 예로는 히드록사이드, 카르보네이트, 비카르보네이트, 니트레이트, 클로라이드, 브로마이드, 셀포네이트, 설페이트, 비설페이트, 바나테이트, 텅스테이트, 보레이트, 포스페이트, 가교 음이온 (pillaring anion), 예컨대 HVO_4^- , $V_2O_7^{4-}$, $HV_2O_{12}^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $B(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, HBO_4^{2-} , $HGaO_3^{2-}$, CrO_4^{2-} 및 케긴-이온(Keggin-ion)을 포함한다.

[0042]

본 발명의 LDH는 히드로탈사이트 및 히드로탈사이트-유사 음이온 LDHs를 포함한다. 상기 LDHs의 예로는 히드로탈사이트 및 히드로탈사이트-유사 물질, 맥멕익스너라이트, 마나세이트, 파이로오라이트, 쇠그레나이트, 스티치타이트, 바르베로나이트, 타코바이트, 레베사이트 및 데사우텔사이트가 있다. 바람직한 LDH는 히드로탈사이트이며, 하기 화학식 2에 상응하는 층상 구조를 가지는 LDH이다:

[0043]

화학식 2



[0044]

(상기 화학식 2에 있어서,

[0045]

m 및 n은 $m/n=1$ 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6이 되는 값을 가지며,

[0046]

b는 0 내지 10의 범위, 일반적으로는 2 내지 6 및 종종 약 4의 값을 가지고, 및

[0047]

X는 상기에서 규정한 전하-균형 이온임)

[0048]

m/n 은 2 내지 4여야 하며, 보다 특히 3에 근접한 값인 것이 바람직하다.

[0049]

LDH는 Cavani 등의 (*Catalysis Today*, 11(1991), pp. 173-301) 또는 Bookin 등의 (*LDHs and LDH Minerals*, (1993), Vol. 41(5), pp. 558-564)에 기재된 것과 같은 당업에 공지된 임의의 결정일 수 있다. LDH가 히드로탈사이트라면 상기 히드로탈사이트는 예를 들어 $3H_1$, $3H_2$, $3R_1$ 또는 $3R_2$ 스택킹을 가지는 폴리타입일 수 있다.

[0050]

본 발명의 방법에 사용되는 유기 음이온은 삽입시에 본 발명에 따른 유기적으로 변형된 층상 이중 수산화물이 되는 임의의 유기 음이온일 수 있다. 본 발명에 적합하게 사용할 수 있는 유기 음이온은 유기 음이온의 염 또는 산에서 유도할 수 있다. 염-유도 유기 음이온, 예컨대 스테아레이트의 알칼리 금속염을 이용하면 상응하는 산-유도 유기 음이온과 비교해서 용매에 더 높은 용해력때문에 유리할 수 있다. 대안적으로 산-유도 유기 음이온을 사용하면 염 이온이 폐기물 스트림으로 도입되지 않아 폐기물 스트림에서 염 이온을 제거하는 추가적 처리

[0051]

가 필요하지 않아 공정이 더 저렴하고 더 간단하게 되므로 유리할 수 있다.

- [0052] 본 발명의 방법에 적합한 유기 음이온은 전하-균형 음이온으로서 유기 음이온이 테레프탈레이트가 아니라는 조건하에 8개 이상의 탄소 원자를 포함하는 것이 일반적이다. 8개 이상의 탄소 원자를 가지는 이러한 유기 음이온은 모노-, 디- 또는 폴리카르복실레이트, 설포네이트, 포스포네이트 및 설페이트를 포함한다. 바람직하게 유기 음이온은 10개 이상의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 12개 이상의 탄소 원자를 포함하며, 유기 음이온은 1,000개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 500개 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 100개 이하의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 50개 이하의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 20개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 적어도 1개는 8개 이상의 탄소 원자를 가지는 2개 이상의 유기 음이온을 사용하면 수득된 LDH의 층간 거리는 1.5 nm 이상이며; 따라서 다른 유기 음이온 중 1개는 8개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있다.
- [0053] 아세테이트, 숙시네이트, 벤조에이트 및 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 단지 1개의 전하-균형 유기 음이온을 포함하는 유기적으로 변형된 LDHs는 덜 바람직하며, 이것은 층간 거리가 1.5 nm 이하이며, 통상적으로 폴리머 매트릭스에서 용이하게 박리 또는 탈락되지 않아 이러한 변형된 LDHs는 예를 들어 나노복합 물질 또는 코팅 조성물에 사용하기에 덜 바람직하게 되기 때문이다. 상기 유기적으로 변형된 LDHs의 예는 US 5,728,366에 나타나 있다. 추가적으로 단 하나의 유기 음이온으로서 테옥시콜릭산을 가지면 너무 고가이므로 덜 바람직하다. 또한 테옥시콜릭산은 폴리머 매트릭스에서의 박리 또는 탈락이 매우 어렵거나 또는 거의 불가능할 수 있는 2 히드록실기를 함유한다. 상기는 2개 이상의 삽입된 테옥시콜릭산 음이온 사이의 상호관계 또는 두개의 상이한 클레이 조각들(clay platelets)과 상호작용하는 단일의 테옥시콜릭산때문에 일종의 가교 특성에 의해 야기된다고 알려져 있다. 본 발명의 하나의 실시양태에서 테옥시콜릭산은 전하-균형 음이온으로서 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0054] 추가로 전하-균형 유기 음이온은 1개 이상의 관능기, 예컨대 히드록실, 아민, 카르복실산 및 비닐을 포함한다고 생각된다. 이러한 유기적으로 변형된 LDHs를 폴리머 매트릭스에 사용한다면 이러한 관능기는 폴리머와 상호작용하거나 또는 폴리머와 반응할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 유기 음이온의 적당한 예로는 모노카르복실산, 예컨대 지방산 및 로진계 이온이 있다.
- [0056] 하나의 실시양태에서 유기 음이온은 8개 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 지방산 또는 이의 염이다. 이러한 지방산은 포화 또는 불포화 지방산일 수 있다. 상기 지방산의 적당한 예로는 카프릴산, 카프르산, 라우린산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아린산, 아라키딕산, 데센산, 팔미톨산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 이들의 혼합물이 있다.
- [0057] 본 발명의 또 다른 실시양태에서 유기 음이온은 로진 또는 이의 염이다. 로진은 천연 공급원에서 유도되며, 용이하게 이용가능하고, 합성 유기 음이온과 비교해서 비교적 저렴하다. 로진의 천연 공급원의 통상적인 예로는 검 로진, 우드 로진 및 톨 오일 로진이 있다. 로진은 통상적으로 약 20개의 탄소 원자를 함유하는 것이 일반적인 광범위한 범위의 모노카르복실 트리사이클릭 로진산의 상이한 이성질체의 현탁액이다. 다양한 로진산의 트리사이클릭 구조는 이중 결합의 위치가 주로 상이하다. 통상적으로 로진은 레보피마릭산, 네오아비에틴산, 팔루스트릭산, 아비에틴산, 디하이드로아비에틴산, 세코-디하이드로아비에틴산, 테트라히드로아비에틴산, 디히드로아비에틴산, 피마릭산 및 이소피마릭산을 포함하는 물질의 현탁액이다. 천연 공급원으로부터 유도된 로진은 또한 로진들, 즉 중합 반응, 이성질화 반응, 불균등화 반응, 수소화 반응 및 아크릴산, 무수물 및 아크릴산 에스테르와의 디일스-알더 반응(Diels-Alder reactions)에 의해 뚜렷하게 변형된 로진 현탁액을 포함한다. 이러한 공정으로 수득되는 생성물은 변형된 로진이라고 한다. 천연 로진은 또한 당업에 공지된 임의의 방법, 예컨대 예를 들어 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 염과 로진 상의 카르복실기의 반응에 의해서 화학적으로 변경되어 로진 비누 또는 염(소위 로지네이트라고 함)을 형성할 수도 있다. 이러한 화학적으로 변경된 로진을 로진 유도체라고 한다.
- [0058] 상기 로진은 유기기, 음이온기 또는 양이온기를 도입시킴으로써 변형되거나 또는 화학적으로 변경될 수 있다. 유기기는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 가지는 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 탄화수소일 수 있다. 음이온기는 당업에 통상적인 지식을 가진 자들에게 공지된 임의의 음이온기, 예컨대 카르복실레이트 또는 설포네이트일 수 있다.
- [0059] 상기 로진계 물질의 추가적인 상세한 설명은 D.F. Zinkel 및 J. Russell(in *Naval Stores, production-chemistry-utilization*, 1989, New York, Section II, Chapter 9) 및 J.B. Class("Resins, Natural," Chapter 1: "Rosin and Modified Rosins," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, online posting date:

December 4, 2000)으로부터 수집할 수 있다.

- [0060] 또한 1개 이상의 유기 음이온을 포함하는 본 발명의 LDHs를 사용할 수도 있다는 것을 예상할 수 있다. 하나의 실시양태에서 삽입 음이온은 지방산과 로진의 혼합물이다.
- [0061] 일반적으로 본 발명에 따른 LDH 타입 중의 삽입 이온의 총량 중 10 % 이상은 유기 음이온이며, 삽입 이온의 총량 중 바람직하게는 30 % 이상, 보다 바람직하게는 60 % 이상, 가장 바람직하게는 90 % 이상이 유기 음이온이다. 바람직한 실시양태에서 삽입 음이온의 총량 중 10 % 이상은 지방산-유도 또는 로진계 음이온 또는 두개의 음이온의 혼합물이며, 삽입 이온의 총량 중 바람직하게는 30 % 이상, 보다 바람직하게는 60 % 이상, 가장 바람직하게는 90 % 이상은 지방산 유도 또는 로진계 음이온 또는 두개의 음이온의 혼합물이다.
- [0062] 본 발명은 하기의 실시예에서 추가로 설명하였다.

실시예

- [0063] 실시예 1
- [0064] 시판되는 지방산을 표준으로 사용하였다. 팔미트산 및 스테아릭산의 혼련물인 Kortacid[®] PH05은 아크조 노벨 케미칼스 회사의 Oleochemicals GmbH에서 공급받았다.
- [0065] 50 g의 마그네슘 산화물(Martin Marietta Magnesia Specialties LLC제의 Zolitho[®] 40)과 39 g의 알루미늄 트리히드록사이드(Alumill F505)를 탈염수 648 g에서 혼합하고, 2.5 μm 의 평균 입자 크기(d_{50})에서 갈았다. 슬러리를 고속 교반기가 장착된 오일-가열 오토클레이브에 넣고 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. 그 다음에 102 g의 Kortacid[®] PH05를 15 분 동안 오토클레이브에 첨가하였다. 첨가 이전에 지방산 혼련물을 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. 산 첨가 후 오토클레이브를 닫고 170 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 다음 1 시간 동안 유지시킨다. 그 다음에 오토클레이브를 약 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시키고 수득된 슬러리를 제거한다. 상기 슬러리는 이후에 약 10 분 동안 2,000 rpm에서 원심분리한다. 액체를 옮기고 고형물은 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 밤새 오븐에서 진공하에 건조시킨다.
- [0066] 지방산 혼련물을 포함하는 수득된 히드로탈사이트-유사 클레이는 X-선 회절법으로 분석하여 점토 사이의 공간과 d-공간을 측정하였다. 상기에서 제조한 것과 같은 히드로탈사이트-유사 클레이의 XRD 패턴은 적은 히드로탈사이트-관련 비-(hk0) 반응을 보여주었으며, 이것은 음이온성 클레이의 삽입을 나타낸다. 이러한 삽입물은 특성 d(001) 값이 29 Å을 나타낸다.
- [0067] 실시예 2
- [0068] 안정화 로진은 차이니스 겐 로진을 용융시켜 조직내에 생성시키고 235 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한다. 용융 중에 로진 상에 3.5 중량%의 Vultac[®]-2(Arkema Inc.제)를 첨가하였다. 용융 로진은 15 시간 동안 235 $^{\circ}\text{C}$ 로 교반한 후에 로진을 냉각시켜 사용할 준비를 했다.
- [0069] 50 g의 마그네슘 산화물(Martin Marietta Magnesia Specialties LLC제의 Zolitho[®] 40)과 39 g의 알루미늄 트리히드록사이드(Alumill F505)를 탈염수 648 g에서 혼합하고, 2.5 μm 의 평균 입자 크기(d_{50})에서 갈았다. 슬러리를 고속 교반기가 장착된 오일-가열 오토클레이브에 넣고 닫은 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. 그 다음에 상기에서 제조한 안정화 로진 115 g을 30 분 동안 오토클레이브에 첨가하였다. 첨가 이전에 로진 혼련물을 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. 산 첨가 후 오토클레이브를 170 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 다음 1 시간 동안 유지시킨다. 그 다음에 오토클레이브를 약 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시키고 수득된 슬러리를 제거한다. 상기 슬러리는 이후에 약 10 분 동안 2,000 rpm에서 원심분리한다. 액체를 옮기고 고형물은 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 밤새 오븐에서 진공하에 건조시킨다.
- [0070] 지방산 혼련물을 포함하는 수득된 히드로탈사이트-유사 클레이는 X-선 회절법으로 분석하여 점토 사이의 공간과 d-공간을 측정하였다. 상기에서 제조한 것과 같은 히드로탈사이트-유사 클레이의 XRD 패턴은 적은 히드로탈사이트-관련 비-(hk0) 반응을 보여주었으며, 이것은 음이온성 클레이의 삽입을 나타낸다. 이러한 삽입물은 특성 d(001) 값이 23 Å을 나타낸다.
- [0071] 실시예 3

- [0072] 252 g의 마그네슘 산화물(Martin Marietta Magnesia Specialties LLC제의 Zolitho[®] 40)과 240 g의 알루미늄 트리히드록사이드(Alumill F505)를 탈염수 3,513 g에서 혼합하고, 2.4 μm 의 평균 입자 크기(d_{50})에서 갈았다. 상기 슬러리의 일부(704 g)를 교반기, 질소 흐름 및 환류 냉각기가 장착된 유리 반응기에 넣었다. 상기 슬러리를 90 °C로 가열하였다. 그 다음에 용융된 Kortacid PH05($T=90$ °C) 147 g을 90 분에 걸쳐 유리 반응기에 첨가하였다. 반응 혼합물을 또 다른 19 시간 동안 90 °C에서 유지한 다음에 50 °C 이하로 냉각하였다. 수득된 슬러리는 이후에 약 10 분 동안 2,000 rpm에서 원심분리한다. 액체를 옮기고 고형물은 80 °C로 밤새 오븐에서 진공하에 건조시킨다.
- [0073] 지방산 혼련물을 포함하는 수득된 히드로탈사이트-유사 클레이는 X-선 회절법으로 분석하여 점토 사이의 공간과 d-공간을 측정하였다. 상기에서 제조한 것과 같은 히드로탈사이트-유사 클레이의 XRD 패턴은 적은 히드로탈사이트-관련 비-(hk0) 반응을 보여주었으며, 이것은 음이온성 클레이의 삽입을 나타낸다. 이러한 삽입물은 특성 d(001) 값이 28 Å을 나타낸다.